

(54) PICKLING METHOD OF STAINLESS STEEL STRIP

(11) 60-96800 (A) (43) 30.5.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-203333 (22) 29.10.1983
 (71) KAWASAKI SEITETSU K.K. (72) MASAYUKI HINO(1)
 (51) Int. Cl. C25F1/06

PURPOSE: To perform descaling so as to obtain a beautiful finish surface within a short time without generating public nuisance caused by generated gas, by a method wherein a stainless steel strip is continuously pickled with hydrochloric acid and succeeding pickled with nitric acid while electrolysis is performed in a hydrochloric acid bath or a nitric acid bath in proper quantity of electricity.

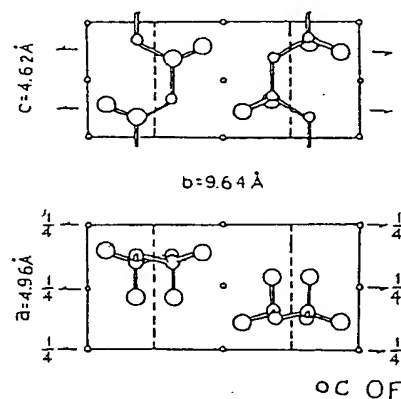
CONSTITUTION: In a continuous pickling process for pickling a stainless steel strip with nitric acid after pickling due to hydrochloric acid, electrolysis is performed in at least one of an acid bath selected from a hydrochloric acid bath and a nitric acid bath in total quantity of electricity of 25 coulomb or more. By this method, the alloy layer of a different nature directly under scale is dissolved efficiently within a short time and, at the same time, oxide scale can be removed perfectly and a beautiful finish surface is obtained. In addition, hydrogen chloride fume generated from the hydrochloric acid is absorbed and removed easily through the contact with water and no other gas generating public nuisance is generated. In the above mentioned acid bath, the hydrochloric acid bath is pref. adjusted to about 10~25% in the HCl-concn. thereof and has a solution temp. of about 50~85°C while the concn. of the nitric acid bath is pref. about 5~15% and the solution temp. thereof is about 40~70°C.

(54) POLYVINYLIDENE FLUORIDE POROUS MEMBRANE AND ITS PREPARATION

(11) 60-97001 (A) (43) 30.5.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-204960 (22) 2.11.1983
 (71) TEIJIN K.K. (72) RIYOUZOU HASEGAWA(1)
 (51) Int. Cl. B01D13/00, A61M1/34, B01D13/04, C08J9/26

PURPOSE: To obtain a membrane useful for industrial and medical purposes in uniform constitution, by using a polymer based on polyvinylidene fluoride having a fine open cell reticulated structure formed thereto.

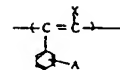
CONSTITUTION: A film forming stock solution consists of 5~35wt% of polyvinylidene fluoride, good and poor solvents therefor and 2~30wt% of a water soluble polymer. As the good solvent, N-methyl-2-pyrrolidone, DMA and DMF are pref. used and, as the poor solvent, there are acetone, MEK or cyclohexanone and, as the water soluble polymer, polyether and polyvinyl pyrrolidone are pref. This film forming stock solution is cast while the separation of a coagulated phase is allowed to advance in the open air or steam-containing gas and the formed film is immersed in a washing bath comprising a liquid capable of dissolving and removing three components other than polyvinylidene fluoride such as water for 5min or less to prepare a membrane. By this method, II-type crystal constitution as shown by the drawing is formed.

**(54) COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE FOR PERVAPORATION**

(11) 60-97002 (A) (43) 30.5.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-206228 (22) 1.11.1983
 (71) SANYO KASEI KOGYO K.K. (72) KOUICHI TAKADA(2)
 (51) Int. Cl. B01D13/00//C08J5/18

PURPOSE: To obtain a composite separation membrane for pervaporation having excellent separation property of an org. substance-aqueous system and outstanding org. substance permeability, by forming the active layer of a composite membrane comprising an aryl acetylene polymer into a thin membrane.

CONSTITUTION: A composite separation membrane is formed of an active layer comprising an aryl acetylene polymer having a repeating unit represented by formula and a porous support layer and the content of the aryl acetylene polymer is 20wt% or more. This polymer has a wt. average M. W. of 100,000 or more and excellent org. substance permeability and water-org. substance separating property. Film formation may be performed by a usual composite membrane forming method but the thickness of the active layer is 20~0.05μm. By pervaporation, org. substances can be selectively separated and permeated from an aqueous solution of lower alcohol, lower fatty acid, ketone and amides.



(wherein X is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group and A is a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom or a bromine atom.)

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-97001

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月30日

B 01 D 13/00

B-6949-4D

A 61 M 1/34

6675-4C

B 01 D 13/04

C 08 J 9/26

CEU

6670-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリフッ化ビニリデン多孔性膜およびその製造方法

⑮ 特 願 昭58-204960

⑯ 出 願 昭58(1983)11月2日

⑰ 発 明 者 長 谷 川 僚 三 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国製造所内

⑱ 発 明 者 村 上 瑛 一 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国製造所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフッ化ビニリデン多孔性膜およびその
製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマーの多孔性膜であって、該ポリマーの凝集体が連通した細孔を有する網目状組織を形成していること、該凝集体がⅡ型結晶構成をとり実質的に無配向であること、該多孔性膜の表面における細孔が繰返しのある孔群または平面網目状組織を形成しその平均孔径が0.05～10μであること、および該連通網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通しておりその空隙率が60～95%であることを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜。
- (2) 該連通網目状組織内の空孔が、0.05～10μの平均孔径を有し実質的に均一である特許請求の範囲第1項記載のポリフッ化ビニリデン多孔性膜。
- (3) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマー、

該ポリマーの良溶媒、該ポリマーの貧溶媒、および水溶性ポリマーから製膜原液を調整し、流延し、凝固し、次いで洗浄浴にて該良溶媒、該貧溶媒および該水溶性ポリマーを除去することを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜の製造方法。

(4) 良溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドから成る群から選ばれた少なくとも一種を用いる特許請求範囲第3項記載の製造方法。

(5) 貧溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シアセトンアルコール、トリエチルホスフェート、ジメチルサクシネート、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンから成る群から選ばれた少なくとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(6) 水溶性ポリマーがポリエーテル、ポリビニルピロリドンから成る群から選ばれた少なくとも一

種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
(7) 炭延した製膜原液を大気または水蒸気を含む気体中にて凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(8) 炭延した原液を凝固浴中にて凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は精密濾過、膜外濾過など水系溶液の沈縮、物質分離等の工業的操作用および濾過型人工腎臓、血漿分離等の医学的応用に適するポリフッ化ビニリデン多孔性膜に関する。

(従来技術)

近年、多孔膜は電子工業用等の超純水の製造、紙パルプ排液等の工業排水処理、製糖工業等の分離精製、濾過型人工腎臓、血漿分離、血漿アルブミン回収等の血液浄化、除菌や脱バイロジェン用の精密濾過等の工業用ないし医療用の分離精製技

術に利用されてきている。

この様な目的のために、従来セルロースエステル系、ポリカーボネート系、ポリプロピレン系の多孔膜が用いられている。多孔膜の製法としては、溶媒蒸発乾式法、マイクロ相分離湿式法、フィルム延伸法、添加剤抽出法、放射線照射後エッチング法等が公知である。しかしながらポリマー素材および多孔膜構造とその安定性について、とくに透過性能、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性について必ずしも満足されるものではない。

かかる観点から、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性においてすぐれた特性を具備するポリフッ化ビニリデン系の樹脂が注目され、その多孔膜に関していくつかの技術が開示されている。特開昭54-16383号には単一溶媒溶液による湿式製膜法が開示されている。特開昭55-66935号、特開昭55-69267および特開昭55-99304号には製膜原液に界面活性剤を添加する方法が示されているが、いずれも非溶媒を凝固に用いるためスキン層を有する不均多孔膜である。特開昭56-56202号はスキン層とカポー

- 3 -

ト層を有する中空系多孔膜でマクロポイドを包含する。これらの方法では均一な細孔を有する膜が得がたく、また膜の内側にマクロポイドを含むため機械的強度に問題がある。特開昭58-91808号には非水溶性のアルコール、特開昭58-93734号には親水性無機微粉末を添加して製膜し次いでそれらを抽出して多孔膜を得る方法が開示されているが、抽出に特殊操作が必要であるし、添加物が膜中に異物として残留するおそれがある。特開昭58-91731号には非対称構造を有さない多孔膜と溶媒を20%以上含有する水溶液にて凝固する製法が開示されている。

ポリフッ化ビニリデンはその規則正しい分子構造と凝固力により血漿化が速く、これらの従来技術をして非対称構造を有さない均一な多孔性膜を得ることはかなり難かしいことである。またポリフッ化ビニリデンが非常に親水性であるため水系溶液の分離操作で膜が濡れがたい欠点を有している。

(発明の目的および構成)

- 4 -

かかる状況に鑑み、ポリフッ化ビニリデンのすぐれた特性を活し、均一構成の多孔性膜を得ることおよび親水性を賦与して工業用および医療用として有益な膜を得ることを目的とし、鋭意研究の結果本発明を完成するに至った。

即ち本発明はポリフッ化ビニリデンを主体とし、たポリマーの多孔性膜であって、該ポリマーの凝集体が連通した細孔を有する網目状組織を形成していること、該凝集体がⅡ型結晶構造をとり実質的に無配向であること、該多孔性膜の表面における細孔が繰返しのある孔群または平面樹目状組織を形成し、その平均孔径が0.05～10μであること、および該連通網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通しており、その空隙率が60～95%であることを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜である。さらに本発明は、ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマー、該ポリマーから製膜原液を調整し、炭延し、凝固し、次いで洗浄浴にて該良溶媒、該貧溶媒および該水溶性ポリマーを除去することを経験とするポリフッ化ビニリデ

- 5 -

- 2 -

- 6 -

ン多孔性膜の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。ポリフッ化ビニリデンを主体とするポリマー凝集体とは、ポリフッ化ビニリデンのみであってもよく、あるいは実質的にポリフッ化ビニリデンが大分を占める共重合体であっても、ブレンドであってもよい。また製造する際に添加する水溶性ポリマーが一部混合ないし表面等に残っていてもよい。微細の水溶性ポリマーが残留することにより膜の親水性は改良される。ポリフッ化ビニリデンには3つの結晶変態が存在し、本発明の膜は熱力学的にも最も安定なⅡ型結晶構成を有する。これが耐熱性、とくに膜特性の耐熱性を賦与する一条件である。

結晶構造および安定性については下記文献がある。

- (1) R. Hasegawa et al., *Polymer J.* 3, (5), 591 (1972).
- (2) R. Hasegawa et al., *Polymer J.* 3, (5), 600 (1972).
- (3) Y. Takahashi and H. Tadokoro.

- 7 -

浴にて水等で置換され、膜の空孔となったものである。一方ポリマー凝集相はこれら多面体の面および縁に濃縮され、最終的に多面体の境界面、縁にポリマー凝集体となる。境界面には少なくとも通過孔が存在することが必要で、これによって分子目的及び精密制御用多孔性膜としての機能が発現する。製膜条件によっては多面体の境界面の大部分が通過孔となった場合は、ポリマー凝集体は縁に集中し細骨格的網目状組織となる。本発明の膜の典型的な走査型電子顕微鏡写真を第2図(b)(c)に示す。また通過網目状組織内の空孔全体の空隙率は60~95%である。空隙率は下記式(1)から求めた。

$$\text{空隙率(\%)} = \left\{ 1 - \frac{\text{膜の重量 (g)} / 1.8 (\text{g/cm}^3)}{\text{膜の体積 (cm}^3\text{)}} \right\} \times 100$$

ここにポリフッ化ビニリデンⅡ型結晶試料の実測密度 1.8 g/cm³を用いたが、結晶化度 100%の理想結晶では 1.958 g/cm³である(前記文献2)。空隙率95%を超えると膜が弱く、また60%未満では密になり過ぎ、膜特性が劣る。

- 9 -

Macromolecules, 13, 1317 (1980)

本発明の膜はまた実質的に無配向である。本膜を延伸すると細孔および網目構造が変形し、多孔膜とし機能せず、結晶型も熱的に不安定なⅠ型に変態する。

本発明の膜は、表面にある細孔が(a)縦かえしのある孔群(第1図(a))または(b)平面網目状組織(第1図(b))を形成し、その孔径が0.05~10μである。第1図(c~e)に本発明の膜表面の典型的な走査型電子顕微鏡写真を示す。平均孔径とは、走査型電子顕微鏡によって求められた平均孔径である。平均孔径が0.05μ~500Å未満の場合、本発明の目的とする多孔性膜の特性を発揮しえない。また平均孔径が10μ以上の倍は、膜のピンホール欠陥に相当し、当然膜機能と形成が保持しえない。本発明の膜はその通過網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通している(模式図第2(a))。この多面体は本発明特有の製膜原液が、流延後の凝固相分離する際、ポリマー希薄層が成長して生成し、凝固浴、水洗

- 8 -

本発明の膜の製造方法は製膜原液に前記の如き特定の四元成分を用いることによって、多孔性膜として特徴的な通過網目構造を発現するものである。四元成分の何れをも欠いても、前記した特性を十分有した表面細孔と組織内空孔が得られない。本膜の膜形成はいわば自発的相分離に近いもので、水蒸気と接触することによっても誘起されて相分離が進行し、多孔性膜としての網目構造が発現していく様子は光学顕微鏡をもって観察することができる。尚肉眼での観察は、流延した薄膜が不透することが認められる。よって、流延した製膜原液を大気ないし水蒸気を含む気体中にて凝固相分離を進行せ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する製造方法を完成するに至った。実際の時間内、例えば5分以内、に相分離を誘起進行させるためには、例えば30℃では水蒸気圧力が16 mmHg、すなわち相対湿度として50%以上が必要である。洗浄浴にはポリフッ化ビニリデン以外の三成分を溶解除去できる液体が好ましく、ポリフッ化ビニリデンの非溶媒から選択しうる。具体例と

- 3 -

- 10 -

しては、水、アルコール等を挙げるができるが、一般的には水が好ましい。

本発明の製膜原液を公知の方法の凝固浴を用いて湿式製膜をしてもよい。とくに特開昭58-91731号に開示されているポリフッ化ビニリデンの溶媒を20%以上含有する水溶液を凝固浴として用いることが好ましい。凝固した製膜原液を凝固浴中に凝固相分離を進ませ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除く製造方法も本発明の範囲である。原液の相分離の進行を遅くした方が均一で大きな細孔および空孔が発現するが、実際時間、例えば平膜なら5分以内、中空系なら1分以内、を考慮して凝固液の溶媒含量は、製膜原液組成によるが、一般的には50~80%が好ましい。

製膜原液に用いるポリフッ化ビニリデンの良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドが好ましい。これらの溶媒群の中から少なくとも

も1種、必要に応じては混合溶媒を用いる。溶解力が大きく、水溶性であるN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドが特に好ましい良溶媒である。

本発明に用いる良溶媒は良溶媒および後述する水溶性ポリマーと混和して、製膜原液中のポリマー（ポリフッ化ビニリデン）希薄相として相分離しうるものでなければならない。また良溶媒である以上、例えば高温ではポリフッ化ビニリデンを溶解しうる親和力を持つが故に本発明の相分離機構を円滑かつミクロに進行させているものと推定できる。良溶媒は水溶性であると水で洗浄できる。ケトン、エステル、環状エステル類が好ましいことがわかった。その中で、アセトン、メチルエチルムトン、シクロヘキサノン、トリエチルホスフェート、ジメチルサクシネート、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンが特に好ましい。

本発明に用いる水溶性ポリマーは前述した良溶媒および良溶媒と混和して、製膜原液中のポリマー（ポリフッ化ビニリデン）希薄相として相分離

- 1 1 -

しうるものでなければならない。また水溶性ポリマーからみれば自らの濃厚相を形成し、空孔へと発現さす起孔剤である。水溶性であると水系洗浄により膜から実質的に除去されやすく、また一万膜に残って微量の水溶性ポリマーは本発明の膜に親水性を賦与する。水溶性ポリマーとしてはポリエーテル（ポリエテングリコール、ポリプロピレングリコール等）、ポリビニルピロリドンが好ましい。これらの水溶性ポリマーの少なくとも1種を用いるが、必要に応じては性状の異なる同種または異種のポリマーを混合して用いてもよい。ポリビニルピロリドンがその性状、粘度等からみて特に好ましい。

製膜原液の組成は、目的とする多孔性膜の構造、形態および製膜方法によって異なるが一般的に次の範囲が好ましい。ポリフッ化ビニリデンは5~35wt%、水溶性ポリマー2~30wt%である。これらの濃度は製膜原液の用改正と電圧性、および粘度から特定される。ポリフッ化ビニリデンが5wt%未満ではできた膜が弱く、35wt%をこえると原

- 1 2 -

液溶解性が損なわれるが、粘度が高すぎて製膜しづらい。良溶媒および水溶性ポリマーの添加効果の発現は2wt%以上であり、添加過剰となると原液が相分離したり、ゲル化する。さらに必要に応じて、水、アルコール等の非溶媒、シリカ、アルミナ等の微粉添加物等を添加して本発明の製膜原液の粘度調整および膜孔径調整をなしてもよい。

本発明の膜は平膜、断状膜、中空系膜等、何れの形状にも成型しうる。また不織布等の支持体上に製膜してもよいし、また他の薄膜の支持体用多孔性膜として製膜してもよい。

（発明の効果）

本発明の多孔性膜の構造は表面および組織内に空隙率の高い空孔群を有するものであり、精密透過膜ないし超外透過膜として優れた特性を有する。すなわち高分子低溶質の透過性および溶液流速が高い。ポリフッ化ビニリデンⅡ型結晶から成り熱的に安定であり、熱減菌が可能で食品工業、製薬工業、および医療に有用である。水溶性ポリマーの働きで、親水性膜となっており水系の分離操作

- 1 3 -

- 4 -

- 1 4 -

に通している。また気体分離膜以外に膜として用いてもよい。例えば電気分解用隔膜や、創傷面の保護膜（人工皮ふ）等に応用しうるものである。さらに細胞培養用隔膜（分離、担体も兼ねうる）としても応用できる。

以上実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例で限定されるものではない。

実施例 1.

ポリフッ化ビニリデン（以下P V D Fと略す：Penwalt社、Kynar（登録商標）301F）16重量%（以下%と略す）、N-メチル-2-ピロリドン（以下N M Pと略す）64%、シクロヘキサノン10%、およびポリビニルピロリドン（以下P V Pと略す：G. A. F社、K-30（分子量40000））10%からなる製膜原液を調整し、150 μ の原液を有するドクターナイフでガラス板上に流延した。（a）大気30℃、60% R H（相対湿度）下に5 mm放置し、流延膜が十分白濁してから水洗浄浴に浸漬してP V D F膜（実1 a）を得た。（b）流延後直ちにN M P 70%、メタノール15%および水15

%からなる凝固浴に浸漬し、流延膜が白濁してから2 mm後に水洗浴に浸漬してP V D F膜（実1 b）を得た。牛血清グロブリン0.05%水溶液を用い、膜性能として水の限外透過速度（U F R（ $l/ml \cdot hr \cdot mmHg$ ））および溶質透過率（S C（%））を測定した。その結果を膜特性とともに第1表に示す。またX線回折写真を第3図（a）に示すが、II型結晶（同図（b））であり、実質的に無配向であった。

（以下余白）

- 15 -

第 1 表

実施例	膜 厚 (μ)	孔径(μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
		表面孔	膜面孔	断面 空孔		U F R ($l/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	S C (%)
1a	75	5.3	2.0	2.0	81	71.6	89
1b	104	3.8	1.7	1.7	87	54.5	89

- 16 -

比較例 1

P V D F 16%およびN M P 84%からなる製膜原液を実施例1と同様に流延し、（a）大気中製膜後水洗、および（b）凝固浴製膜水洗によりP V D F膜（比1 a および比1 B）を得た。結果を第表に示すが多孔性膜としての均一な構造が形成されず、膜性能も劣っていた。

（以下余白）

第 2 表

比較例	膜厚 (μ)	孔直径(μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
		表面孔	膜面孔	断面 空孔		UFR ($l/ml \cdot hr \cdot atmHg$)	SC (%)
1a	100	細孔少 < 1.0	なし (註1) < 0.03	マクロ ポイド > 10	86	0.04	25
1b	62	なし (註1) < 0.03	細孔少 1.4	非通過 2.3	79	0.67	74

(註1) 走査型顕微鏡観察倍率 50000で孔が認められない

実施例 2 ~ 8

PVDF 16%、NMP 64%、第3表に示す貧溶媒 10%、および PVP (K-30) 10% からなる製膜原液を実施例 1 と同様に流延し、(a) 大気中で製膜水洗、および (b) 凝固浴中製膜水洗により実施例 2 ~ 8

PVDF 16%、NMP 64%、第3表に示す貧溶媒 10%、および PVP (K-30) 10% からなる製膜原液を実施例 1 と同様に流延し、(a) 大気中で製膜水洗、および (b) 凝固浴中製膜水洗により PVDF 膜 (実 2 (a)、(b) ~ 8 (a)、(b)) を得た。何れも均一な多孔構造と優れた膜性能を示した。

実施例 9 ~ 15

PVDF 16% および第4表に示す良溶媒 64%、貧溶媒 10% および水溶性ポリマー 10% からなる製膜原液を実施例 1 と同様に流延し、良溶媒を 65% 含む凝固浴にて製膜し、水洗して PVDF 膜 (実 9 ~ 15) を得た。何れも均一な多孔構造と優れた膜性能を示した。

-19-

- 20 -

第 3 表

実施例	貧 溶 媒	膜 厚 (μ)	孔直径(μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
			表面孔	膜面孔	断面 空孔		U F R ($l/ml \cdot hr \cdot atmHg$)	S C (%)
a	アセトン	85	4.7	2.8	1.8	87	49.8	88
2b		69	2.4	1.1	1.7	85	35.8	89
a	メチルエチルケトン	95	2.3	1.9	2.8	87	38.7	89
3b		104	3.5	1.3	2.5	87	38.2	91
a	ジアセトンアルコール	56	2.4	1.2	1.7	88	44.0	89
4b		59	2.2	0.9	0.9	86	30.1	92
a	トリエチルホスフェート	99	0.1	0.5	0.8	88	0.4	84
5b		98	1.9	1.4	1.7	89	47.7	89
a	ジメチルサクシネート	114	3.6	1.7	1.7	87	12.1	89
6b		76	1.5	1.8	2.3	88	49.8	92
a	γ-ブチロラクトン	73	3.1	1.6	2.0	88	71.6	89
7b		41	2.9	1.3	2.2	84	38.2	92
a	ε-カプロラクトン	74	4.7	2.3	3.8	89	114.5	89
8b		93	5.1	2.0	2.3	88	76.3	90

第 4 表

実施例	良溶媒	溶 媒	水 溶 性 ポ リ マー	膜厚 (μ)	孔直径 (μ)			透 透 率 (%)	グロブリン水溶液	
					表面孔	膜面孔	断面 空孔		UFR ($g/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	SC (%)
9	DMF (註2)	アセトン	PVP (K-30)	63	1.6	0.9	1.2	89	3.24	80
10	DMF	ε-カプロラクトン	PVP (K-30)	56	1.4	0.9	1.0	83	1.43	73
11	DMAC (註3)	アセトン	PVP (K-30)	56	2.5	0.9	1.0	84	8.35	95
12	DMAC	ε-カプロラクトン	PVP (K-30)	67	2.3	1.0	1.4	87	8.11	81
13	NMP	アセトン	PEG 60000 (註4)	59	1.0	0.7	1.0	85	1.03	72
14	NMP	ε-カプロラクトン	ユニルーブ 70DP-950B (註5)	69	0.1	0.1	0.1	84	.41	69
15	NMP	シクロヘキサノン	PVP (K-90) (註6)	132	1.8	0.5	0.3	87	.21	97

(註2) ジメチルホルムアミド

(註3) ジメチルアセトアミド

(註4) ポリエチレングリコール：日本油脂（分子量 60000）

(註5) ユニルーブ（登録商標）：日本油脂、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体、（分子量 13000）

(註6) （分子量360000）

- 22 -

比較例 2

実施例 1 と同様な製膜原液を昇温大気（45℃、30% PH）下で乾燥し、5 min 間放置した。乾燥膜は透明のままで、水洗浴にいてから半透明化した。結果を第 5 表に示すが多孔性膜としての均一な膜構造がえられなかった。また減湿大気（30℃、40% PH）下でも乾燥膜は透明のままであり、本発明の多孔性膜を得るには 50% PH 以上の水蒸気が必要であることが示された。

(以下余白)

第 5 表

比較例	膜 厚 (μ)	孔直径 (μ)			透 透 率 (%)	グロブリン水溶液	
		表面孔	膜面孔	断面 空孔		UFR ($g/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	SC (%)
2	76	なし < 0.03	開 孔 1.4	マクロ ポイド > 10	89	1.2	80

実施例16、17

実施例1bの膜および実施例8bの膜において、高圧蒸気滅菌器にて121℃、30min加熱処理を行った。膜は若干着色（茶色）し、平面内長さ方向で数%収縮したが、他異質は認められなかった。牛血清アルブミン（分子量6万）、同グロブリン（分子量16万）およびブルーデキスラン（200万）のブルーデキスラン（200万）K水溶液を用いた膜性能を第6表に示すが、性能変化は認められなかった。

（以下余白）

第6表

実施例	試料	ブルーデキスラン		グロブリン	アルブミン	透過率 (%)	膜厚 (μ)	熱処理	試料	単位
		SC (%)	UFR (1/7)	S (%)	C (%)					
16	シクロヘキサリン	92	15.5	90	95	83	89	有	シクロヘキサリン	単位
17	同上	95	13.3	89	98	87	104	無	同上	単位
17	E-カルノラクトン	92	20.4	91	93	85	93	有	E-カルノラクトン	単位
8b	同上	89	8.4	90	98	80	93	無	同上	単位

(注) 単位: g/m²・hr・atm

- 25 -

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の多孔性膜の表面の模式図および走査型電子顕微鏡写真である。(a)繰返しある孔群、(b)平面網目状組織の模式図。(c)実施例1aの表面、(d)実施例2aの表面、(e)実施例8aの表面の写真。

第2図は本発明の多孔性膜の通網目状組織の模式図と断面の走査型電子顕微鏡写真である。

(a)空孔が多面体状で互に連通している模式図。(b)実施例1Aの断面、(c)実施例8(b)の断面の写真。

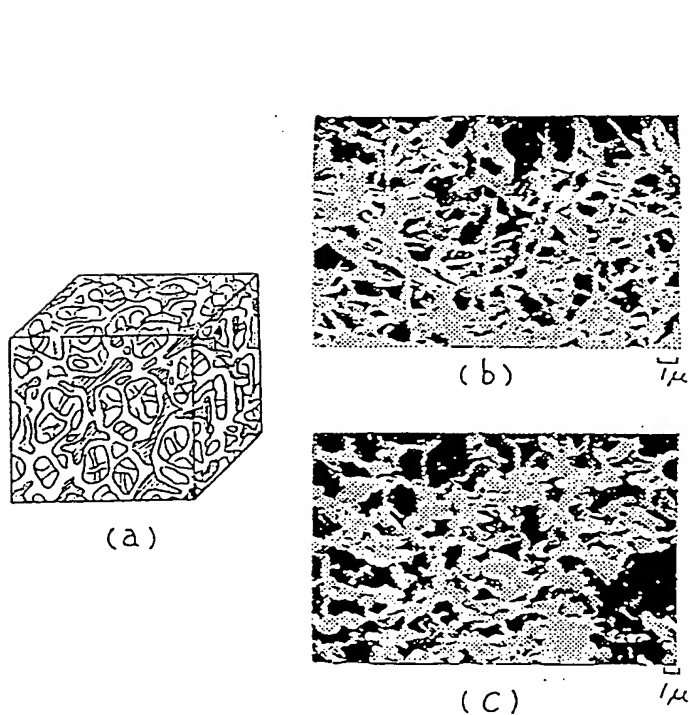
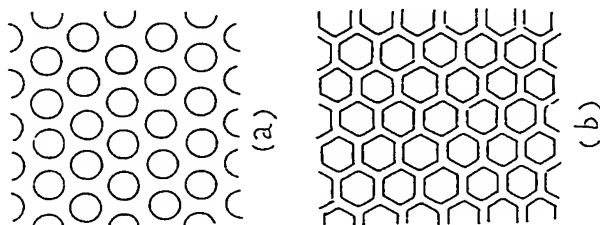
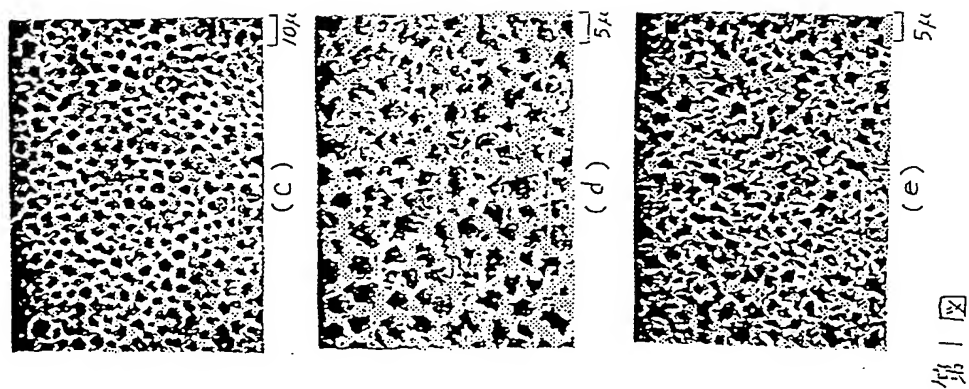
第3図はポリフッ化ビニリデンⅡ型結晶を示す(a)実施例1b膜のX線回折写真、および(b)結晶構造図（前記文献2）である。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博

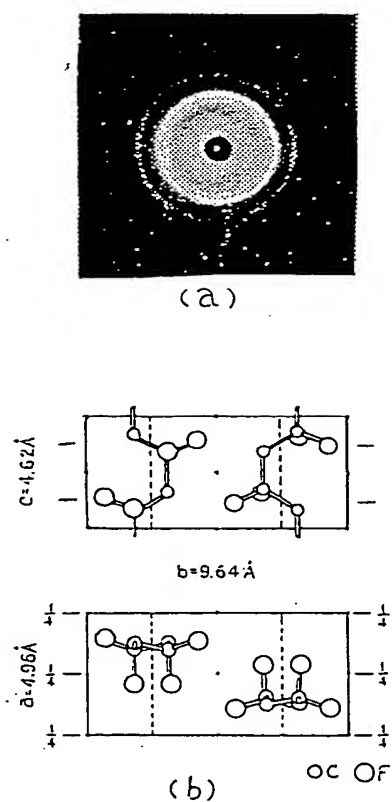


- 27 -

- 8 -



第2図



第3図

手続補正書

昭和60年 1月18日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特 願 昭 58 - 204960 号

2. 発明の名称

ポリフッ化ビニリデン多孔性膜およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝 人 株 式 会 社
代表者 岡 本 佐 四 郎

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ビ ル)
帝 人 株 式 会 社 内
(7726) 弁 理 士 前 田 純 博
連絡先 (506) 4481

5. 補正の対象

明細書における「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」の欄
及び図面

6. 補正の内容



- 1 -

水溶性ポリマーから製膜原液を調製」と訂正する。

(11) 同7頁5行の「大分」を「大部分」と訂正する。

(12) 同7頁下から5行及び下から3行の「et al.」を各々「et al.」と訂正する。

(13) 同8頁下から6行の「倍は」を「場合は」と訂正する。

(14) 同8頁下から5行の「形成」を「形態」と訂正する。

(15) 同9頁6行の「子目的」を「子ふるい的」と訂正する。

(16) 同9頁12行の「式(1)か」を「式か」と訂正する。

(17) 同9頁14行の「1.8(9.2)」を「1.8g/2)」と訂正する。

(18) 同9頁下から3行の「1.958」を「1.925」と訂正する。

(19) 同10頁6行の「自発的」を「自発的」と訂正する。

(20) 同11頁下から8行の「含量は」を「含量

- 3 -

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書4頁3行の「ポーネート」を「ポネート」と訂正する。

(3) 同4頁6行の「エッテ」を「エッチ」と訂正する。

(4) 同4頁下から5行の「69267」を「69627」と訂正する。

(5) 同4頁下から4行の「99304」を「99934」と訂正する。

(6) 同4頁下から1行の「カポー」を「サポー」と訂正する。

(7) 同5頁5行の「号いは」を「号には」と訂正する。

(8) 同5頁下から7行の「血染化」を「結晶化」と訂正する。

(9) 同6頁2行の「構成」を「構造」と訂正する。

(10) 同6頁下から4～3行の「から製膜原液を調整」を「の良溶媒、該ポリマーの貧溶媒および

- 2 -

を定める必要がある。さらに溶媒含量は」と訂正する。

(21) 同12頁下から6行の「ムトン、シクロヘキサノン、トリエテル」を「ケトン、シクロヘキサノン、トリエチル」と訂正する。

(22) 同13頁3行の「水系」を「水系」と訂正する。

(23) 同13頁下から3行の「用改正と略転」を「溶解性と安定」と訂正する。

(24) 同14頁下から5行の「流速」を「液束」と訂正する。

(25) 同14頁下から1行の「水系」を「水系」と訂正する。

(26) 同15頁6行の「以上」を「以下」と訂正する。

(27) 同15頁10行の「(登録)」を「(登録)」と訂正する。

(28) 同15頁下から7行の「G. A. F」を「G. A. F」と訂正する。

(29) 同15頁下から6行の「調整」を「調製」と

- 4 -

- 10 -

訂正する。

(30) 同15頁下から4行及び15頁2行の「 α 」を各々「 α_{in} 」と訂正する。

(31) 同16頁5行及び26頁下から1行の「 $-hr \cdot \alpha Hg$ 」を「 $\cdot hr \cdot \alpha Hg$ 」と訂正する。

(32) 同18頁5行の「1B」を得た。結果第」を「1b」を得た。結果を第2」と訂正する。

(33) 同19頁の第2表の1aの行における「 < 1.0 」を「 1.0 」と訂正する。

(34) 同20頁1～5行を削除する。

(35) 同23頁3行、7行及び8行の「PH」を各々「RH」と訂正する。

(36) 同25頁8行の「ブルーデキストラン(200万)K」を削除する。

(37) 図面の第3図(b)を別紙の通り訂正する。
(以上)

- 5 -

(4) 良溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求範囲第3項記載の製造方法。

(5) 貧溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、トリエチルホスフェート、ジメチルサクシネート、 γ -ブタロラクトン、 ϵ -カプロラクトンから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(6) 水溶性ポリマーがポリエーテル、ポリビニルピロリドンから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(7) 流延した製膜原液を大気または水蒸気を含む気体中にて凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

- 2 -

特許請求の範囲

(1) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマーの多孔性膜であって、該ポリマーの凝集体が通過した細孔を有する網目状組織を形成していること、該凝集体がII型結晶構造をとり実質的に無配向であること、該多孔性膜の表面における細孔が接近しのある孔群または平面網目状組織を形成しその平均孔径が $0.05 \sim 10 \mu$ であること、および該通過網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通しておりその空隙率が60～95%であることを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜。

(2) 該通過網目状組織内の空孔が、 $0.05 \sim 10 \mu$ の平均孔径を有し実質的に均一である特許請求の範囲第1項記載のポリフッ化ビニリデン多孔性膜。

(3) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマー、該ポリマーの良溶媒、該ポリマーの貧溶媒、および水溶性ポリマーから製膜原液を調製し、流延し、凝固し、次いで洗浄浴にて該良溶媒、該貧溶媒および該水溶性ポリマーを除去することを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜の製造方法。

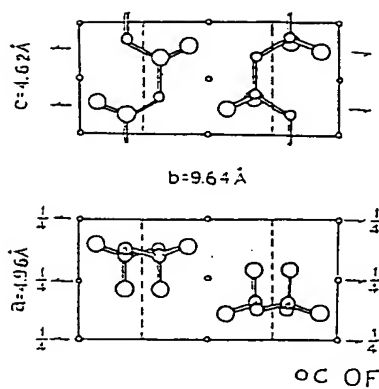
- 1 -

(4) 流延した原液を凝固浴中にて凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

- 11 -

- 3 -

第 3 図



(b)